



①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift

①⑩ DE 41 12 327 A 1

②① Aktenzeichen: P 41 12 327.1

②② Anmeldetag: 16. 4. 91

④③ Offenlegungstag: 22. 10. 92

⑤① Int. Cl.⁵:

C 09 D 17/00

C 09 B 67/20

C 09 B 67/22

C 09 D 175/04

D 06 P 3/32

C 14 C 11/00

// D06N 3/14, D06P

1/44, 5/13, C09D

11/02, C09B 67/04,

29/00, 1/00, 47/00,

7/00, 19/02, 5/62,

63/00, C09C 1/04,

1/36, 1/24, 1/34, 1/48,

1/28, 1/40

DE 41 12 327 A 1

⑦① Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:

Träubel, Harro, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,
DE; Müller, Hans-Werner, 5000 Köln, DE; Novotny,
Fritz, 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑤④ Wäßrige Oligourethanformierung für Pigmente

⑤⑦ Amphotere, Polyester und Polyether enthaltende, aromatische oder aliphatische Oligourethane mit Carboxyl- und freien Hydroxylgruppen, die 10-80%ig, vorzugsweise 20-40%ig, in Wasser gelöst oder dispergiert sind, sind überlegene Formierungsmittel für Pigmente.

DE 41 12 327 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Präparationen von Pigmenten und/oder Mattierungsmitteln und ihre Verwendung zum Pigmentieren und/oder Mattieren von Zurichtmitteln für Leder und Lederimitate. Diese Präparationen sind gleichermaßen zum Anfärben von Pasten für den Textildruck geeignet. Die Zurichtmittel und Pigmentpasten können in Form wäßriger Lösungen, wäßriger Dispersionen oder auch in Lösemitteln, die in Wasser mischbar sind, vorliegen.

Es ist bekannt, Zurichtmittel für Leder oder Lederimitate oder Textildruckpasten mit Pigmentpräparationen einzufärben. Diese Zurichtmittel oder Druckpasten können auf Basis von Kasein, Polyacrylaten, Butadienpolymerisaten oder Polyurethanen aufgebaut sein. Die Pigmentpräparationen enthalten neben Pigmenten und üblichen Formierungszusätzen zum Dispergieren der Pigmente und Stabilisieren der Pigmentpräparationen entweder nicht filmbildende Emulgatoren oder filmbildende Bindemittel wie Kasein, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere oder Carboxylgruppen-haltige Polymere. Für spezielle Anwendungen können auch Mischungen von Emulgatoren und filmbildenden Bindemitteln mit Schutzkolloidwirkung eingesetzt werden. Solche Pigmentpräparationen beeinflussen die Eigenschaften der Zurichtmittel für Leder und die Eigenschaften der Fertigartikel nachteilig. Verwendet man zum Dispergieren der Pigmente Emulgatoren, kann man zwar hochkonzentrierte Pigmentpräparationen herstellen, nachteilig ist jedoch, daß Emulgatoren durch die Lederzurichtungen migrieren. Gleiches gilt, wenn man zum Dispergieren stark hydrophile Materialien verwendet. Die Fertigartikel werden im Griff klebrig und neigen zum Zusammenkleben. Darüber hinaus werden die Echtheiten der Leder und Kunstleder, wie z. B. Naß- und Trockenreibechtheit, die Naßknickung und Naßhaftung verschlechtert und die Bügel- und Prägbarkeit ungünstig beeinflusst. Appreturen und Deckschichten können durch Emulgatoren und andere oligomere Verbindungen darüber hinaus unkontrolliert weich gestellt werden. Leder, welche hydrophobe Eigenschaften haben sollen, oder Leder, welche bei starker Benetzung der Narbenschicht unschön anquellen, können mit solchen Pigmentpräparationen nicht zugerichtet werden. Außerdem neigen solche Pigmentpräparationen beim Lagern zum Absetzen der Pigmente unter Bildung eines festen, nicht aufrührbaren Bodensatzes. Verwendet man zum Dispergieren der Pigmente filmbildende Bindemittel, so werden die Zurichtmittel im allgemeinen härter gestellt. Sie belasten die Narbenschicht, geben einen splissigen Narbenwurf und eine schlechte Narbenzeichnung. Verschlechtert werden außerdem die Naßreibechtheiten, die Knickfestigkeit, die Kältefestigkeit und die Naßhaftung. Mit diesen Pigmentbindemitteln können keine hochkonzentrierten Pigmentpräparationen hergestellt werden, weil zum Dispergieren der Pigmente große Mengen Bindemittel erforderlich sind, und weil sowohl Kasein als auch die genannten Copolymeren stark viskositäts erhöhend wirken. Schon geringe Mengen dieser relativ niederkonzentrierten Pigmentdispersionen erhöhen die Viskosität der anwendungsfertigen Zurichtflotte deutlich. Dadurch resultieren schlechte Naßhaftungen und schlechte Naßknickungen der Zurichtschichten. Diese Nachteile können nur verhindert werden, wenn man die Viskosität der Flotten durch Verdünnen mit Wasser erniedrigt und damit eine Erniedrigung des Feststoffgehaltes herbeiführt. Damit ist aber gleichzeitig auch eine Erhöhung der Farbaufräge für einen vergleichbaren Zurichteffect verbunden. Bei Verwendung von Kasein als Pigmentbindemittel können die Naßechtheiten auch dadurch verbessert werden, daß man nach jedem Farbaufrage die einzelnen Zurichtschichten mit Formaldehyd fixiert. Dies führt zu einem weiteren Verfahrensschritt, zu einer Versprödung der Zurichtung und gegebenenfalls zu Problemen bei der Schichtenhaftung. Die Formaldehyd-Fixierung ist darüber hinaus physiologisch und ökologisch nicht unbedenklich. Gleiches gilt für den Textildruck. Im Textildruck ist heute noch Stand der Technik, daß man Polymerisatdispersionen mit Verdickungsmitteln und Pigmentpasten versetzt, wobei die gewünschte Viskosität durch Zugabe von Ammoniak eingestellt wird. Als Vernetzer kommen Formaldehyd-Derivate ausschließlich in Frage.

Stand der Technik sind heute Pigmentpräparationen, z. B. analog der DE-A-32 03 817, bei denen Copolymere von $C_1 - C_{12}$ -Alkylacrylaten, $C_1 - C_4$ -Alkylmethacrylaten, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure und $C_1 - C_4$ -Vinylester in wasserlöslichen Lösemitteln hergestellt und für die Pigmente als Anreibmittel verwandt werden.

Bei den Einsatzgebieten Lederzurichtung und Textilbeschichtung wird zunehmend mit rein wäßrigen Systemen gearbeitet, die gegebenenfalls vernetzt werden. Kritische Punkte bei diesen Einsatzgebieten sind (s. oben) die Naßfestigkeiten. Wenn man z. B. Filme dieser Acrylate Wasser aussetzt, so stellt man fest, daß sie sich völlig auflösen. Auch einer Vernetzung sind Acrylate des oben geschilderten Typs praktisch nicht zugänglich (eine Vernetzung ist wichtig um die genannten Naßechtheiten zu verbessern). D.h., daß Beschichtungen, die Pigmente auf Basis dieser Acrylate enthalten, immer anfällig gegen Feuchtigkeit bleiben. Die Verwendung von Polyurethanen als Bindemittel für Pigmente ist nicht neu. In DE-A-39 14 568 werden beispielsweise Oligourethane vom Molgewicht 5000 – 50 000 beansprucht, die reaktive Gruppen, wie blockierte Isocyanate oder sterisch gehinderte Isocyanate enthalten. Der Wirkungsmechanismus dieser Produkte ist aber so, daß die blockierten Isocyanate oft nicht unter den Reaktionsbedingungen aufgehen. Sterisch gehinderte Isocyanate reagieren einerseits nur sehr langsam, andererseits bringen sie oft zusätzlich zu den zugesetzten Vernetzern unkontrollierte Effekte.

Andererseits ist bekannt, quarternierte Oligourethane (EP-A-03 41 053) auf Tallölbasis, die mit Hilfe von Katalysatoren und Toluyldiisocyanat zu Oligourethanen addiert und mittels Diethylsulfat in Gegenwart von Kolophonium quarterniert werden, als Pigmentbindemittel zu benutzen. Abgesehen davon, daß Katalysatoren und aromatische Isocyanate für die meisten Anwendungen stören (wegen der mäßigen Lichtecktheit, dem negativen Einfluß auf die Hydrolyse), macht die Gegenwart von Kolophonium das Oligourethan meist zu hart. Die resultierenden Produkte sind nicht filmbildend.

Aus US 45 07 427 ist die Herstellung von in Wasser dispergierten Polyurethanen, die blockierte Isocyanate enthalten, bekannt. Diese dispergierten Polyurethane können mit Pigmentpräparationen, z. B. wie sie Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, angefärbt werden. Die der Dispersion zugrundeliegenden Polyurethane liegen als blockierte Oligourethane vor, die bei Erhitzen unter Abspaltung des Blockierungsmittels klare Filme

und, wenn man sie vorher angefärbt hat, gefärbte Filme bzw. Beschichtungen ergeben.

Auch Oligourethane wie sie in US 48 12 492 beschrieben werden, bringen nicht den gewünschten Erfolg. Diese Produkte bilden zwar in 2–80% Wasser und 0–50% Lösemittel lösliche bzw. dispergierte Oligourethane; sie weisen aber keine reaktiven Gruppen auf, die sie zusammen mit den im Einsatz befindlichen Polymeren in der Beschichtung nach Vernetzung fixieren.

Es bleibt festzuhalten, daß Pigmentbindemittel für wäßrige Pigmentanreibungen hydrophil sein sollen, was z. B. durch den Einbau von Bishydroxymethylpropionsäure gewährleistet ist. Falls Produkte aber einer Vernetzung nicht zugänglich sind, schwächen sie mit ihrer Hydrophilie eine spätere Beschichtung oder Zurichtung oder Textildruck im Hinblick auf die Naßechtheiten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß amphotere Polyester und Polyether enthaltende, aromatische oder (vorzugsweise) aliphatische Oligourethane, die 10–80%ig, vorzugsweise 20–40%ig, in Wasser gelöst oder dispergiert sind, mit Carboxyl- und freien Hydroxylgruppen dem Stand der Technik deutlich überlegene Formierungsmittel für Pigmente ergeben. Die wäßrigen Oligourethanlösungen bzw. -dispersionen werden im folgenden als Bindemittel bezeichnet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also wäßrige, lösemittelfreie, bzw. wenig Lösemittel enthaltende, amphotere, aromatische und/oder — vorzugsweise — aliphatische Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthaltende, 5–80%ige Oligourethanhydrosolen sowie Pigmentpräparationen aus 1–80% organischen und/oder anorganischen Pigmenten sowie 99–20% dieser Oligourethanhydrosolen. Die wäßrig vorliegenden, amphoteren Oligourethane können zur besseren Vernetzung von Pigmenten und zur Beeinflussung der Viskosität noch bis zu 10%, vorzugsweise 0–1%, Emulgatoren oder 5–50%, vorzugsweise 5–30%, Lösemittel enthalten. Ihr Anteil an reagiblen Gruppen soll — bezogen auf Isocyanat — 5–50 Mol-%, vorzugsweise 5–30 Mol-%, betragen. Das Verhältnis der Carboxylat- zu den quarternierten Ammoniumgruppen beträgt zwischen 1,2–0,8 : 0,8–1,2 COO⁻ zu N⁺). Als Co-Lösemittel kommen Ester, Ketone, Ether, Amide etc. wie Butanon-2, Methoxypropylacetat, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid etc. in Frage. Als Isocyanate werden die gebräuchlichen wie Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, Phenylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und deren Modifikationen wie Biurete, Uretidione, Allophanate, Isocyanurate etc. in Frage. Vorzugsweise werden aliphatische Isocyanate verwandt.

Die Pigmente lassen sich mit Hilfe dieser Oligourethanhydrosolen, Lösungen oder Dispersionen in einfacher Weise durch Dispergieren der Komponenten — beispielsweise mit Hilfe einer Rotor-Statormühle, einer Perl- oder Kugelmühle in kürzester Zeit dispergieren. Die Teilchengröße der abgemahlten Pigmente und die Farbausbeute sind sehr gut.

Die Pigmente, die in die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen eingearbeitet werden können, unterliegen praktisch keiner Beschränkung; sie können anorganischer oder organischer Natur sein. Geeignete organische Pigmente sind z. B. solche der Azo-, Anthrachinon-, Azoporphin-, Thioindigo-, Dioxazin-, Naphthalintetracarbonsäure-, oder Perylentetracarbonsäurereihe sowie verlackte Farbstoffe wie Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumlacke von Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffen, von denen eine große Zahl beispielsweise aus Colour-Index, 2. Auflage bekannt sind. Geeignete anorganische Pigmente oder Mattierungsmittel sind z. B. Zinksulfide, Titandioxide, Ultramarin, Eisenoxide, Nickel- und Chromverbindungen, Ruß und Siliciumdioxide oder Aluminiumoxide.

Die Produkte werden in bekannter Weise den entsprechenden Zurichtpräparationen zugesetzt und durch Gießen, Spritzen oder Drucken auf Leder aufgebracht. Sie können auch in der Beschichtung von Textil zum Anfärben von wäßrigen Acrylat- und/oder Polyurethan-Dispersionen dienen und werden dann in bekannter Weise im Streichverfahren meist in mehreren Schichten auf ein Trennpapier aufgebracht, von dem sie dann auf das Textil transferiert werden. Falls die Zwischenschichten bzw. die (Textil) Beschichtungsmassen mit Hilfe von Polyisocyanaten noch nachträglich vernetzt werden sollen, damit sie wasserfest und lösungsmittelbeständiger werden, ist es zweckmäßig, das amphotere Oligourethan im pH-Wert mit Alkali, Trialkylamin (Trimethyl-, Triethyl-, Alkyl-alkanolamin etc. einzustellen. Auch die direkte Beschichtung von Textilien im Streichverfahren mit Hilfe von Polyurethanen und/oder Polyacrylat-Dispersionen, die zum Anfärben diese Pigmentpräparationen enthalten, ist aber möglich. Auch Pigmentdruckpasten, wie sie im Textildruck üblich sind, die über ein Sieb auf das Textil aufgebracht werden, können mit diesen Pigmentpräparationen angefärbt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Die Beispiele A bis D schildern Bindemittel analog dem Stand der Technik.

Beispiel A beschreibt die Herstellung eines Carboxylgruppen enthaltenden Polyetherpolyurethans.

Beispiel B beschreibt ein amphoterer Polyesterpolyurethan, das zu wenig Wasser verträgt.

Beispiel C beschreibt ein sehr hydrophiles Bindemittel, mit dem es nicht möglich ist, wasserfeste Beschichtungen und Zurichtungen herzustellen.

Beispiel D beschreibt ein Carboxylgruppen-haltiges Polyester-Polyether-Polyurethan, das nicht gut dispergiert.

Beispiel E und folgende sind erfindungsgemäß.

Herstellung des Bindemittels

Beispiel A

In einem Rührbecherglas wurden 1000 g eines Polypropylenglykolethers (OH-Zahl 56; 1000 Mmol OH) unter Rühren entwässert (45 min, 100°C, 13 Torr). Dazu wurden 67 g (1000 Mmol OH) Bishydroxymethyl-propionsäure eingetragen und unter Rühren bei 50–60°C 333 g Isophorondiisocyanat (3000 Mmol NCO) zugefügt. Man rührte 4 Stunden bei 80°C, entnahm eine Probe und titrierte den NCO-Gehalt des erhaltenden Präpolymers. Der NCO-Gehalt des dünnflüssigen Produktes betrug 3,3% (theoretisch 3,35%). Dann fügte man, um das Molge-

wicht des Produktes niedrig zu halten, 74 g n-Butanol (1000 Mmol OH) zu, rührte 30 min bei 90°C nach und titrierte erneut, um festzustellen, daß das Produkt kein titrierbares NCO mehr enthielt. In dieses Produkt wurden unter Rühren 1440 g demineralisiertes Wasser und dann innerhalb 60 min 25 g wäßriger Ammoniak eingetragen. Es resultierte ein Polyurethanhydrosol von 50% Feststoff. Das Hydrosol hatte einen pH-Wert von 7,2 und eine Viskosität von 200 mPa·s bei 23°C. Bildete man aus dem Polyurethanhydrosol durch Aufrakeln auf ein Trennpapier und anschließendem Trocknen einen Film, so erhielt man eine klebrige, schmierige Masse, die nicht verfilmte. Dieses Polyurethan war nicht als Pigmentbindemittel geeignet, weil es zu schlecht dispergierte.

Beispiel B

770 g eines Hexandiol-neopentylglykol-polyadipats der OH-Zahl 65 (1000 Mmol OH) wurden in analoger Weise wie in Beispiel A mit 67 g Bishydroxymethylpropionsäure (1000 Mmol OH) und 333 g Isophorondiisocyanat (3000 Mmol NCO) umgesetzt. In das resultierende, hochviskose NCO-Prapolymer (vom NCO-Gehalt 3,52%) wurden dann 15 g Triethanolamin (300 Mmol OH) und 55,5 g Isobutanol (750 Mmol OH) eingetragen und 1 h bei 95°C gerührt. In dieses Produkt wurden dann bei 90°C 3600 g Wasser eingerührt. Mit Hilfe von wäßrigem Ammoniak, wurde der pH-Wert auf 9,4 gestellt. Die milchig-trübe Dispersion hatte eine Viskosität von 1000 mPa·s bei 23°C. Ein Film daraus war stumpf, blockend und nicht klar. Das Produkt eignete sich nicht als Bindemittel für Pigmente.

Beispiel C

Analog Beispiel E der US-Anmeldung 48 12 492 wurde ein Polyester aus 146 g Adipinsäure, 498 g Isophthalsäure und 566 g Hexandiol-1,6 der OH-Zahl 85 hergestellt. 200 g des erhaltenen, bei Raumtemperatur kristallinen Esters wurden mit 100 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht 400) und 25 g Dimethylolpropionsäure sowie 189,4 g N-Methylpyrrolidon rasch verrührt. Dann ließ man 152,5 g Isophorondiisocyanat zufließen, hielt 2 h bei 75°C und gab 23,6 g Triethylamin zu. Das erhaltende Harz wurde unter starkem Rühren mit 700 g demineralisiertem Wasser versetzt. Dazu gab man noch 9,4 g Diethylentriamin in 58 g Wasser und rührte eine Stunde nach. Man erhielt eine trübe 35%ige Oligourethanlösung mit einer Viskosität von 280 mPa·s bei 23°C vom pH-Wert 8,8.

Ein aus diesem Hydrosol herstellbarer Film war nicht glatt — d. h. das Polyurethan trocknete nur unter großen Verlaufstörungen auf.

Verglich man damit einen Film gemäß Beispiel G, so zeigten sich folgende Unterschiede nach dem Einlegen in Wasser:

Der Film aus Beispiel C löste sich nach 5 h Wasserlagerung völlig auf, der Film aus Beispiel G war nur leicht gequollen. Auch Vernetzung der Oligourethane mit 5% eines handelsüblichen, auf Isocyanat-basierenden Vernetzers (es wurde BAYDERM® Fix CI benutzt) brachte keine Verbesserung des Filmes in den Naßechtheiten nach Beispiel C. Der Film des Beispiels G wurde in seiner guten Wasserfestigkeit durch die Zugabe des Vernetzers noch verbessert.

Deshalb war dieses Bindemittel für wasserfeste Beschichtungen und Drucke sowie Zurichtungen nicht geeignet.

Beispiel D

1380 g (1800 Mmol OH) Neopentylglykol-hexandiol-polyadipat (OH-Zahl 65) wurden zusammen mit 222 g (1200 Mmol OH) Octaethylenglykol entwässert und 200 g Bis-hydroxymethylpropionsäure (3000 Mmol OH) zugesetzt. Bei 65°C wurden unter Rühren 685 g (6150 Mmol NCO) Isophorondiisocyanat zugefügt. Die einsetzende exotherme Reaktion erhitze das Reaktionsgemisch auf 120°C. Nach 45 min wurde die Masse schwer rührbar und hochviskos. Man fügte 5520 g demineralisiertes Wasser und 30 g wäßrigen Ammoniak zu. Das Produkt ging innerhalb 2 h bei 80–90°C in Lösung (pH-Wert des resultierenden Hydrosols 10,2; Viskosität 200 mPa·s bei 23°C).

Ein Film aus diesem Produkt war klar und trocken. Als Bindemittel für Pigmente war er dennoch weniger gut geeignet, weil die Farbstärke der darin angeriebenen Pigmente 34% des Vergleiches erreichen (nach Beispiel 1 EP 00 86 354).

Beispiel E

Beispiel D wurde wiederholt mit folgenden Änderungen:

690 g (900 Mmol OH) Neopentylglykol-hexandiolpolyadipat,
111 g (600 Mmol OH) Octaethylenglykol,
105 g (1500 Mmol OH) Bis-hydroxymethyl-propionsäure sowie
500 g (4500 Mmol NCO) Isophorondiisocyanat

wurden zu einem Prapolymer von 3,81% NCO (theoretisch 3,92%) bei 100°C umgesetzt. Dazu gab man 37,5 g (750 Mmol OH) Triethanolamin und 55,5 g n-Butanol (750 Mmol OH). Man ließ die erneut exotherm verlaufende Reaktion 30 min laufen und kühlte auf 110°C. In diese Masse wurden 3490 g demineralisiertes Wasser sowie 80 g wäßriges Ammoniakwasser unter starkem Rühren eingegossen. Es bildete sich ein 30%iges Polyurethan-Hydrosol vom pH-Wert 8,8 und 350 mPa·s Viskosität bei 23°C. Ein Film, der aus diesem klaren Hydrosol aufgegossen

wurde, war klar, glatt und trocken.

Aus dem Hydrosol wurden Filme hergestellt, die als solche sowie im vernetzten Zustand geprüft wurden:

Tabelle 1

Zu Beispiel E

Polyurethan aus Beispiel E	Vernetzer	auf Poly- urethan (fest) [%]	Zugfestig- keit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Gewichtszunahme nach 24 h Wasser- lagerung [%]
	—	—	1,9	140	10
	®BAYDERM Fix CI ¹⁾	3	1,3	30	6
	®BAYDERM Fix CI ¹⁾	5	1,3	50	2
	®BAYDERM Fix PCL ²⁾	3	1,2	50	—
	®BAYDERM Fix PCL ²⁾	5	1,2	50	—

¹⁾ Vernetzer auf Isocyanatbasis der Bayer AG.

²⁾ Vernetzer auf Carbodiimidbasis der Bayer AG.

In einer Variation (Beispiel E-1) wurde im Oligourethan n-Butanol durch Isobutanol als Kettenabbrecher ausgetauscht. Dies ist grundsätzlich möglich. Eine aus diesen Oligourethan-Hydrosol hergestellte schwarze Pigmentanreicherung war allerdings etwas farbschwächer als bei Verwendung von n-Butanol.

Beispiel E-2

Das Beispiel E wurde wiederholt mit dem einzigen Unterschied, daß die Polyolmischung in 665 g Methoxypropylacetat gelöst wurde, ehe das Isocyanat zugefügt wurde. Nach Zugabe der 500 g Isophorondiisocyanat wurde 90 min bei 50–60°C gerührt und dann der Rest der Reaktionspartner zugefügt. Zum Schluß wurde mit 85 g wäßrigem Ammoniak und 2650 g Wasser gelöst. pH-Wert dieser Lösung betrug 7,7, die Viskosität der klaren Lösung war 1200 mPa·s bei 23°C.

Beispiel E-3

Das Beispiel E wurde wiederholt mit der Änderung, daß der pH-Wert des Oligourethan-hydrosols mit wäßriger, 25%iger Natronlauge eingestellt wurde.

Analog Beispiel E wurden folgende Bindemittel hergestellt:

Tabelle 2

Nr.	Polyester	[g]	[Mmol OH]	[g]	[Mmol OH]	Octaethylenglykol	Dimethylolpropion- säure	[g]	[Mmol OH]	Isocyanat	[g]	[MMol NOC]
F	Diethylenglykolpolyadipat (OH-Zahl 60)	125	150	-	-	-	10	150	150	Isophorondiisocyanat	50	450
G	Hexandiol-neopentylglykolpolyadipat (OH-Zahl 66)	138	180	22	120	22	20	300	300	2,4, 2,6-Toluyldiisocyanat	68,4	900
H	Hexandiolpolyadipat (OH-Zahl 56)	158	180	22	120	22	20	300	300	Isophorondiisocyanat	100	900
J	Hexandiol-neopentylglykolpolyadipat (OH-Zahl 66)	138	180	22	120	22	10	150	150	Isophorondiisocyanat	60	540
K	Hexandiol-neopentylglykolpolyadipat (OH-Zahl 66)	69	90	11,1	60	11,1	10	150	150	Isophorondiisocyanat	50	450

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Kettenabbrecher	[g]	[Mmol OH]	Basische Komponente	[g]	[Mmol OH]	NH ₃ 25%ig [g]	Wasser [g]	pH-Wert	Viskosität [mPa · s/23°C]
F	Isobutanol	5,6	75	Triethanolamin	3,7	75	20	431	9,2	180
G	n-Butanol	11,1	150	Triethanolamin	7,5	150	30	593	9,5	180
H	n-Butanol	11,1	150	Triethanolamin	7,5	150	30	926	9,1	100
J	Diethanolamin	9,4	90	–	–	–	7	553	7,9	400
K	Hexandiol-1,6	4,5	75	Dimethylethanolamin	6,7	75	7	346	8,7	200

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Anwendungsbeispiele

Pigmentanreibungen

Beispiel P1

300 Teile eines Rußes (Elftex® 415 der Fa. Cabot) wurden in 450 Teile des nach Beispiel A hergestellten Bindemittels sowie 158 Teile Wasser, 300 Teile Aminoethanol und 50 Teile eines aliphatischen Lösemittelgemisches (Shell-sol® TD der Shell AG zur Verhinderung von Schaum) unter heftigem Rühren an einem Dissolver vermischt und 50 Minuten gerührt. Danach wurde in einer Laborperlmühle (Perlen von 0,9 bis 1,2 mm Durchmesser) nachgemahlen. Das resultierende Pigment war im Aufrakeln trübe und ca. 20% schwächer als ein vergleichbares Pigment gemäß Beispiel 2 der DE-A-32 03 817.

Die Farbstärke des Pigmentes wurde wie folgt getestet:

150 Teile Eukanol®-Paste M (Produkt der Bayer AG),
100 Teile Baysin® Glanz K (Produkt der Bayer AG),
300 Teile Euderm®-Dispersion 92A (Produkt der Bayer AG) wurden mit
350 Teilen Wasser gut vermischt.

In 90 Teile dieser Mischung wurden 10 Teile der Pigmentanreibung gegeben. (Bei Schwarzpigmenten wurden in 99 Teile der Mischung 1 Teil Pigmentanreibung eingerührt). Diese angefärbte Mischung wurde gleichzeitig mit der Vergleichsanreibung 100 µm stark auf glänzendes Papier (gegebenenfalls mit eingedruckten Zebrastreifen) aufgerakelt und bei 80°C getrocknet. Die Deckkraft wurde vergleichend bestimmt.

Für die Bestimmung der Farbstärke des Pigmentes wurden in 90 Teile der obigen Mischung 10 Teile Euderm® weiß CG (der Bayer AG) eingerührt. In 20 Teile dieser weißen Bindermischung wurden 5 Teile der Pigmentanreibung gerührt, die ähnlich wie oben 150 µm stark vergleichbar aufgerakelt und getrocknet wurde. Ein Pigment wurde umso farbstärker beurteilt, je stärker es diese Weißmischung anzufärben vermochte.

Beispiel P2

Beispiel P1 wurde mit Bindemittel des Beispiels E wiederholt. Hier trat die Schwierigkeit auf, daß das Bindemittel nur im stark alkalischen Bereich (pH > 9,4) löslich war. Dennoch wurde in Schwarzpigment (analog Beispiel P1) damit formiert. Das Pigment war nach Aufrakeln aus einer Standardmischung stumpf, blockend und matt, also ungeeignet.

Beispiel P3

Analog Beispiel P1 wurde mit Bindemittel des Beispiels C verfahren:

450 g Bindemittel C (35%ig in Wasser) wurden mit 300 g Elftex® 415 (Cabot) und 145 g Wasser, 15 g Ethanolamin und 50 g Shell-sol TD 40 Minuten am Dissolver und 50 Minuten durch eine Perlmühle gemahlen. Die Viskosität der Pigmentmischung von pH 10,4 betrug 500 mPa·s. Die Farbstärke war 15% schwächer als der Vergleich P6. Binderfilme mit diesem Pigment waren sehr wasserempfindlich, also ungeeignet, die Farbstärke war allerdings nur 10% schwächer als der Vergleich (analog Beispiel P1).

Beispiel P4

Das Bindemittel des Beispiels D ist nicht amphoter.

Dies ist einer der Gründe, weshalb es sehr schwer in wäßrige Lösung zu bringen war. Es war nur schlecht möglich, analog Beispiel P1 eine Pigmentanreibung damit herzustellen, die Farbstärke betrug nur 34% des Vergleichs (analog Beispiel P1).

Beispiel P5 (erfindungsgemäß)

Das Bindemittel des Beispiels E, das amphoter vorliegt, wurde analog der Tabelle 3 mit folgenden Pigmenten formuliert:

Tabelle 3

Zu Beispiel P 5

Nr.	Pigment-Typ	[g]	Binde- mittel Beisp. E [g]	Verdik- kungs- mittel [g]	Wasser [g]	Amino- ethanol [g]	Laufzeit Dis- solver [min]	Perl- mühle [min]	Viskosität [mPa · s/23°C]
P 5.1	Pigment Gelb 81	180	430	11	310	10	40	20	1200
P 5.2	Pigment Blau 15	150	420	13	355	10	40	50	1500
P 5.3	Pigment Schw. 6	200	430	—	273	20	40	60	400
P 5.4	BAYFERROX® 105 M ¹⁾	500	230	4	210	5	40	20	2100
P 5.5	Titandioxid BAYERTITAN® RFDI ¹⁾	650	180	20	131	5	40	—	2700

¹⁾ Produkt der Bayer AG.

Die mit den erfindungsgemäßen Pigmentbindemittel formulierten Pigmente waren in der Farbstärke, Stabilität der Mischung beim Lagern und in der Anwendbarkeit deutlich analog formierten Pigmenten, bei denen Acrylate als Bindemittel verwandt wurden (EP 00 86 354), überlegen.

In Tabelle 4 ist die Anwendung weiterer Bindemittel beschrieben:

Tabelle 4

Anwendungsbeispiele P 6—P 10

Nr.	Bindemittel gemäß Beispiel	[g]	Elftex® 415 ¹⁾ [g]	Wasser [g]	2-Amino- ethanol [g]	Shellsol® TD ²⁾ [g]	Dis- solver [min]	Perl- mühle [min]	Viskosität [mPa · s/23°C]
P 6	J	610	300	—	30	50	40	60	1 900
P 7	G	450	300	130	20	50	40	60	1 000
P 8	H	540	300	40	25	50	40	60	500
P 9	F	450	300	130	33	55	40	60	60 000
P 10	K	450	300	145	15	50	35	55	700

¹⁾ Produkt der Cabot GmbH.²⁾ Produkt der Shell AG.

Verwendungsbeispiele

Beispiel VI: Pigmentierung einer wäßrigen, nicht reaktiven Bindermischung

150 g Pigment P5 wurden zusammen mit 50 g eines weichmachenden Antiklebmittels (BAYDERM® Soft U der Bayer AG) in 500 g Wasser verrührt. Dazu gab man 100 Teile einer sehr weichen (Shore A 10) Polyurethan-Dispersion (BAYDERM® Grund 10 UD der Bayer AG) sowie 150 g eines Butadienbinders (EUDERM® Resin 40 B der Bayer AG) sowie 50 g eines weichen Acrylates (EUDERM Grund® 25 A der Bayer AG). Diese Grundiermischung deckte hervorragend und ergab Zurichtungen mit sehr guten Naßechtheiten.

Beispiel V2; Pigmentierung einer vernetzbaren, wäßrigen Polybutadiendispersion

In DE-A-29 46 435 wird ein Verfahren zum Zurichten von Ledern beschrieben, bei dem NBR-Latices mit Hilfe von zweiwertigen Metallhydroxiden vernetzt werden. Es wurden in Beispiel 1 dieser Patentschrift 100 g einer handelsüblichen Pigmentpaste auf Kaseinbasis durch 100 g Paste P5 ausgetauscht. Man erhielt ein besser gedecktes, eleganter aussehendes und weniger stark klebendes Leder als in Beispiel 1 der DE-A-29 46 435.

Beispiel V3: Pigmentierung einer vernetzbaren, wäßrigen Polyurethandispersion

Zu 1000 g einer 40%igen aliphatischen, vernetzbaren Polyesterurethan-Dispersion, hergestellt nach DE-A-28 14 173, Beispiel 2, wurden nach Zusatz von 10 g 10% iger Essigsäure und 1 g eines Entschäumers (Nopco® 8050, der Fa. Münzing) unter Rühren mit einem langsam laufenden Gitterrührer 100 g der Titandioxid-Pigmentzubereitung (Beispiel P 5.5) und dann 20 g einer 50%igen wäßrigen Lösung eines partiell veretherten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates gegeben. Anschließend erfolgte in einem Evakuierungs-Rührwerk die Zugabe von 17 g eines Copolymerisates aus Vinylpyrrolidin und Vinylacetat zum Einstellen auf Streichviskosität. Nach einer Rührzeit von 5 Minuten erhielt man eine feinverteilte, stabile Pigmentdispersion, die für die Beschichtung

von Textilien nach dem Umkehr- oder Direktverfahren geeignet war. Die Paste hatte den pH-Wert 6 und eine Viskosität von 4300 mPa·s. Die mit der Pigmentdispersion nach bekannten Verfahren hergestellten Polyurethanfilme waren gleichmäßig und stippenfrei gefärbt. Die Vernetzung erfolgte nach dem letzten Strich bei einer Hitzebehandlung der beschichteten und getrockneten Ware während 90 Sekunden bei 150°C.

Patentansprüche

1. Wäßrige Pigmentanreibungen auf Basis von 2–80% organischer und/oder anorganischer Pigmente sowie 98–20% Bindemittel auf Basis von 5–60% in Wasser gelöster oder dispergierter Oligourethane, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oligourethane Carboxylat- und Ammoniumgruppen enthalten und mit Isocyanaten, Epoxiden oder Carbodiimiden reagible Gruppen aufweisen.
2. Pigmentanreibungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reagiblen Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind.
3. Pigmentanreibungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligourethane amphotere Gruppen im molaren Verhältnis der Carboxylat- zu den Ammoniumgruppen zwischen 1,2–0,8 : 0,8–1,2 ($\text{COO}^- : \text{N}^+$) enthalten.
4. Pigmentanreibungen nach Anspruch 1, enthaltend 5 bis 30 Gew.-% organisches Pigment und 70–95 Gew.-% Bindemittel.
5. Pigmentanreibung nach Anspruch 1, enthaltend 10–65 Gew.-% anorganisches Pigment und 90–35% Bindemittel.
6. Pigmentanreibung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligourethan-Lösung oder -Dispersion 5–50% Lösemittel enthält.
7. Pigmentanreibung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der reagiblen Gruppen 5 bis 50 Mol-%, bezogen auf Isocyanat, beträgt.
8. Verwendung der Pigmentanreibung nach Anspruch 1 zum Pigmentieren und/oder Mattieren von Zurichtmitteln für Leder und Lederimitate.